

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-062312

(43)Date of publication of application : 13.03.2001

(51)Int.Cl.

B01J 47/00

B01D 61/44

(21)Application number : 11-237544

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 24.08.1999

(72)Inventor : KOMATSU TAKESHI
IWAMOTO JUNJIRO

(54) PRODUCTION OF POROUS ION EXCHANGER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide high mechanical strength and high ion exchange power by heating and forming a mixture of ion exchange resin particles having a mean particle diameter of a specified value and thermoplastic resin particles having a mean particle diameter of a specified value or less.

SOLUTION: A mean particle diameter of ion exchange resin particles to be used is made to be 200 to 1000 μ m, especially preferably 300 to 600 μ m. A mean particle diameter of thermoplastic resin particles to be used is made to be 3000 μ m or less, more preferably 100 to 1000 μ m. A mixture of the ion exchange resin particles and the thermoplastic resin particles is heated and formed. As a method therefor, a method where the ion exchange resin particles and the thermoplastic resin particles are heated and kneaded, and then formed in a sheet form by thermoforming with a plate press, etc., and a method where the thermoplastic resin, a pore-making agent, and the ion exchange resin particles are heated, mixed and molded, and then the pore-making agent is extracted, is preferable from the point of view of forming processability. As the thermoplastic resin particle, polyolefin such as polyethylene and polypropylene is preferably used.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-62312
(P2001-62312A)

(43) 公開日 平成13年3月13日 (2001.3.13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト* (参考)
B 0 1 J 47/00		B 0 1 J 47/00	Z 4 D 0 0 6
B 0 1 D 61/44		B 0 1 D 61/44	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-237544

(22) 出願日 平成11年8月24日 (1999.8.24)

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72) 発明者 小松 健

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 岩元 純治郎

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔質イオン交換体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 機械的強度が高く、イオン交換性能の高い多孔質イオン交換体を安定して製造する。

【解決手段】 平均粒径200~1000 μ mのイオン交換樹脂粒子と平均粒径3000 μ m以下の熱可塑性樹脂粒子との混合物を、加熱成形することにより、イオン交換樹脂粒子を熱可塑性樹脂で結合した多孔質体とする多孔質イオン交換体の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】平均粒径200～1000 μ mのイオン交換樹脂粒子と平均粒径3000 μ m以下の熱可塑性樹脂粒子との混合物を、加熱成形することにより、イオン交換樹脂粒子を熱可塑性樹脂で結合した多孔質体とする多孔質イオン交換体の製造方法。

【請求項2】熱可塑性樹脂が、ポリオレフィンである請求項1記載の多孔質イオン交換体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、多孔質イオン交換体の製造方法に関し、さらに詳しくは、電気透析により脱イオン水を製造するためのイオン交換体として好適な多孔質イオン交換体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】脱イオン水の製造方法としては、イオン交換樹脂の充填床に被処理水を流し、不純物イオンをイオン交換樹脂に吸着させて除去する方法が一般的である。ここで吸着能力の低下したイオン交換樹脂は、酸やアルカリを用いて再生する方法が採用されている。しかし、この方法においては再生に使用した酸やアルカリの廃液が排出される問題があり、そのため再生の必要のない脱イオン水製造方法が望まれている。

【0003】このような観点から、近年イオン交換樹脂とイオン交換膜を組み合わせた自己再生型電気透析脱イオン水製造方法が注目されている。この方法は、陰イオン交換膜と陽イオン交換膜とを交互に配置した電気透析装置の脱塩室に陰イオン交換体と陽イオン交換体の混合物を入れ、この脱塩室に被処理水を流しながら電圧を印加して電気透析を行うことにより脱イオン水を製造する方法である。

【0004】この方法に関して、脱塩室の幅と厚さを限定する方法（特開昭61-107906号公報）や脱塩室に充填するイオン交換樹脂の径を均一にしたものを使用する方法（特開平3-207487号公報）、被処理水が最初に通過する部分に充填するイオン交換樹脂をアニオン交換樹脂にする方法（特開平4-71624号公報）、脱塩室に充填するイオン交換体をイオン交換樹脂とイオン交換繊維の混合物とする方法（特開平5-277344号公報）などが検討されている。しかし、脱塩室に入れるイオン交換体として、固い架橋イオン交換樹脂がそのまま充填されているため、使用中に同符号のイオン交換体が凝集したり、水流によりイオン交換樹脂の粒子または繊維が破砕し、効率的な脱塩と再生が行われなくなり、得られる水の純度が安定しないおそれがあった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、イオン交換体とイオン交換膜を組み合わせた自己再生型電気透析脱イオン水製造装置のイオン交換体として好適な、機械的

強度が高く、イオン交換性能の高い多孔質イオン交換体を安定して製造する方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、平均粒径200～1000 μ mのイオン交換樹脂粒子と平均粒径3000 μ m以下の熱可塑性樹脂粒子との混合物を、加熱成形することにより、イオン交換樹脂粒子を熱可塑性樹脂で結合した多孔質体とする多孔質イオン交換体の製造方法を提供する。

10 【0007】本発明で用いる熱可塑性樹脂の平均粒径は3000 μ m以下である。平均粒径が3000 μ mを超える場合は、イオン交換樹脂粒子と混合し、加熱成形する際に、熱可塑性樹脂が偏在しやすく、均一に混練するのに時間が必要となり、イオン交換樹脂の熱分解が進行するおそれがあるので不適當である。混練が不完全であると、機械的強度、電気的性質、通水時の流動圧損などの特性にばらつきが生じるので不適當である。熱可塑性樹脂の平均粒径が100～1000 μ mである場合はさらに好ましい。

20 【0008】本発明で用いるイオン交換樹脂の平均粒径は200～1000 μ mである。特に300～600 μ mの範囲にあることが好ましい。平均粒径が200 μ mよりも小さい場合は、多孔質イオン交換体の空孔径が小さくなり、水透過性が低下するおそれがある。平均粒径が1000 μ mより大きい場合は、イオン交換体の表面積が不足し、イオン交換の処理効率が低下する。イオン交換樹脂の平均粒径が300～600 μ mである場合はさらに好ましい。

【0009】

30 【発明の実施の形態】本発明で用いる熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレンなどのポリオレフィンが好ましく用いられる。ポリエチレンとしては、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレンが好ましいものとして例示される。その他にも、ポリエチレンオキシド、ポリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ(1,2-ブタジエン)などが好ましく用いられる。特に、ポリオレフィンは多孔質イオン交換体としたときの機械的強度、および、成形時に200℃以下の低温で可塑化するため、イオン交換樹脂のイオン交換基の熱分解が起こりにくいので好ましい。特に、ポリエチレンは成形時に150℃以下で可塑化するため好ましい。

40 【0010】本発明で用いるイオン交換樹脂の材質は、特に限定されず種々のイオン交換樹脂を使用できる。具体的には、スチレン-ジビニルベンゼン系共重合体にイオン交換基を導入したものが好適である。イオン交換基としては、陽イオン交換基は強酸であるスルホン酸型が、陰イオン交換基は強塩基である4級アンモニウム塩またはピリジニウム塩型が、イオン交換性と化学的安定性の観点から好ましい。

【0011】イオン交換樹脂粒子のイオン交換容量は、0.5～7ミリ当量/g乾燥樹脂が好ましい。イオン交換容量が0.5ミリ当量/g乾燥樹脂より小さい場合は、イオン交換性能が不足して、電気透析室の脱塩室に多孔質イオン交換体を配置した場合に、イオンの吸着、脱塩が十分に行われず処理水の純度が低下する可能性があるのが好ましくない。イオン交換容量が7ミリ当量/g乾燥樹脂より大きい場合はイオン交換樹脂自体の安定性が損なわれる可能性があるのが好ましくない。また、イオン交換容量が1～5ミリ当量/g乾燥樹脂である場合は、性能安定性が優れており、かつ処理水純度の高いものが得られるので特に好ましい。

【0012】イオン交換樹脂は、上記粒径の範囲になるような形状で合成したものや、それより大きな樹脂から、上記粒径の範囲になるように粉碎したものを使用できる。イオン交換樹脂の形状は、特に制限はないが、球状の場合は水透過性に優れるので好ましい。

【0013】熱可塑性樹脂の使用量は、イオン交換樹脂と熱可塑性樹脂との合計量に対して0.5～20重量%、特に1～10重量%が好ましい。使用量が0.5重量%より小さい場合は、多孔質イオン交換体の機械的強度が低下し、取り扱いが困難になるので好ましくない。使用量が20重量%より大きい場合は、イオン交換樹脂粒子表面を結合材樹脂が被覆するためイオン吸着性が低下し、また空隙率が低下するため水透過性が低下するので好ましくない。

【0014】本発明において、イオン交換樹脂粒子と熱可塑性樹脂粒子との混合物を、加熱成形する具体的方法としては、次のような方法が好ましい。すなわち、イオン交換樹脂粒子と熱可塑性樹脂との混合物を、平板プレス等の熱成形によりシート状とする方法、混合物を一旦、加熱混練した後で平板プレス等の熱成形によりシート状とする方法、熱可塑性樹脂および造孔剤とイオン交換樹脂粒子を加熱混合成形後造孔剤を抽出する方法などである。このうちイオン交換樹脂粒子と熱可塑性樹脂を加熱混練した後平板プレス等の熱成形によりシート状とする方法、および、熱可塑性樹脂および造孔剤とイオン交換樹脂粒子を加熱混合成形後造孔剤を抽出する方法は、成形加工性の観点から好ましい。

【0015】造孔剤を用いる場合には、熱可塑性樹脂に対して5～40重量%の造孔剤を添加するのが好ましい。造孔剤の種類は特に制限はなく、後で溶媒で抽出できるものであれば好適に使用できるが、ポリビニルアルコールやポリエステル等の樹脂粒子が好ましい。

【0016】本発明により得られる多孔質イオン交換体の空隙率は、液体の通過に関与する外部に解放した空隙の空隙率が5～50容量%であることが好ましい。空隙率が5容量%より小さいと液体の流量が減少し、圧損が大きくなるので好ましくない。空隙率が50容量%より大きいと、多孔質イオン交換体の機械的強度が低下して

取り扱いが困難になるおそれがあるので好ましくない。空隙率が10～40容量%である場合は、通水性も良好で、脱塩性能にも優れ純度の高い処理水が得られるので特に好ましい。この空隙率においては多孔質イオン交換体を液体の流路中に配置した場合に実際に液体と接触することのない空隙は、外部に解放した空隙とみなさない。

【0017】本発明の多孔質イオン交換体を電気透析装置の脱塩室に配置した場合の電気抵抗は、その多孔質イオン交換体に含まれるイオン交換樹脂粒子を、熱可塑性樹脂無しに同じ装置の脱塩室に充填して測定した電気抵抗の2倍以下の値であることが好ましい。電気抵抗が2倍より大きいと、運転する際の電圧が高くなり、ランニングコストが高くなるので好ましくない。このようにして測定した多孔質イオン交換体の電気抵抗が、イオン交換樹脂粒子についてのそれよりも低い場合は特に好ましい。

【0018】多孔質イオン交換体は、陽イオン交換樹脂粒子のみを含むもの、陰イオン交換樹脂粒子のみを含むもの、陽イオン交換樹脂粒子と陰イオン交換樹脂粒子の混合物を含むもののいずれでもよい。

【0019】陽イオン交換樹脂粒子および陰イオン交換樹脂粒子を含むものの場合、それらが均一に混合されたものだけでなく、陽イオン交換樹脂粒子のみを含む部分と陰イオン交換樹脂粒子のみを含む部分にわかれ、海島構造または層状構造などのような相分離構造を有するものを使用できる。

【0020】電気透析装置の脱塩室に配置して使用する場合には、陽イオン交換樹脂粒子と陰イオン交換樹脂粒子を含むものが好ましく、脱塩室全体で使用する陽イオン交換樹脂粒子と陰イオン交換樹脂粒子の比率は、総イオン交換容量比で陽イオン交換樹脂/陰イオン交換樹脂=30/70～60/40であることが好ましい。総イオン交換容量比がこの範囲外であると処理水純度が低下する可能性がある。

【0021】多孔質イオン交換体の水透過性は、圧力0.35kg/cm²において10kg・cm⁻¹・h⁻¹以上であることが好ましい。10kg・cm⁻¹・h⁻¹より小さいと流路中に多孔質イオン交換体を配置して用いる場合の流路抵抗が大きくなり、処理水量が減少する、または、運転に高い圧力が必要になるので好ましくない。水透過性が100kg・cm⁻¹・h⁻¹である場合には特に好ましい。水透過性は高いほど好ましいが、水透過性の高いものを作るためには空隙の大きなものを作る必要があり、イオン交換性能や機械的強度が低下するおそれがあるので実質上限は10000kg・cm⁻¹・h⁻¹程度である。

【0022】なお、上記水透過性は、互いに平行な二つの底面を有する柱状体（たとえば角柱または円柱）の試料を作製し、側面から水が漏れ出ないようにして一方の

底面から 0.35 kg/cm^2 の圧力で水を導入し、他方の底面から流出する水の量を測定して求める。このとき底面の面積を $A (\text{cm}^2)$ 、柱状体の高さ、すなわち底面間の間隔を $L (\text{cm})$ 、一時間あたりの水の透過量を $W (\text{kg/h})$ としたとき、水透過性は $WL/A (\text{kg} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$ で表される。 A および L は任意に定めうるが、 A は $1 \sim 1000 \text{ cm}^2$ 程度、 L は $1 \sim 100 \text{ cm}$ 程度で測定するのが好ましい。

【0023】本発明で製造される多孔質イオン交換体は、液体の流路中に配置してイオン交換を行う各種の装置に使用でき、特に、陽イオン交換膜と陰イオン交換膜を交互に配置してなる電気透析装置の脱塩室に充填して連続的に脱イオン水を製造する方法に好ましく使用できる。

【0024】脱イオン水の製造方法として具体的には次のようなものが好ましい。すなわち、陽極を備える陽極室と陰極を備える陰極室との間に、複数枚の陽イオン交換膜と陰イオン交換膜とを交互に配列して、陽極側が陰イオン交換膜で区画され陰極側が陽イオン交換膜で区画された脱塩室と、陽極側が陽イオン交換膜で区画され陰極側が陰イオン交換膜で区画された濃縮室とを交互に、2～300組程度並列に配置する。脱塩室には被処理水を流し、濃縮室には濃縮された塩類を排出するための水を流しながら、電流を流すことにより脱塩を行うことができる。各ユニットセルには、脱塩室において水解離が生じる4V程度の電圧を印加することが好ましい。

【0025】本発明の多孔質イオン交換体を上記脱塩室に配置する場合は、いわゆる自己再生型電気透析法による脱イオン水の製造ができる。多孔質イオン交換体は脱塩室の大きさに合わせて成形しておくことにより、容易に脱塩室内にイオン交換体が充填された装置を組み立てうる。通常の電気透析装置の場合、電流の方向は膜面に垂直、すなわち板状のイオン交換体の厚さ方向に流れ、水流はそれに垂直になる。

【0026】多孔質イオン交換体の厚さは、1～30mmが好ましい。厚さが1mmより薄いと脱塩室の水が流れ難く処理水量が低下するおそれがあるので好ましくない。厚さが30mmより厚いと電気抵抗が高くなるおそれがあるので好ましくない。イオン交換樹脂の成形体の厚さが3～12mmである場合はさらに好ましい。

【0027】イオン交換樹脂粒子は水中に浸漬したときに膨潤する場合があるので、電気透析装置などに組み入れる際には、その膨潤率を勘案して多孔質イオン交換体を成形する必要がある。逆に、膨潤を利用して多孔質イオン交換体を流路に密着させて、不必要な側流の発生も防止できる。結合材と同様な素材を用いて、多孔質イオン交換体を流路内に緊密に接合することもできる。

【0028】本発明の多孔質イオン交換体は、流路中に配置してイオン交換するときは電流を流さず、吸着したイオンを脱着するときに電流を流して再生するという使

い方もできる。再生の際には、多孔質イオン交換体を陽極と陰極の間に配置し、多孔質イオン交換体と陽極および陰極の間には隔膜を配置して電流を流す。隔膜としては、イオン交換膜である必要はないが、効率の良い再生のためには、多孔質イオン交換体の陽極側には陰イオン交換膜、陰極側には陽イオン交換膜を配置するのが好ましい。

【0029】

【実施例】〔実施例〕平均粒径が $400 \sim 550 \mu\text{m}$ 、イオン交換容量が4.2ミリ当量/g乾燥樹脂のスルホン酸型陽イオン交換樹脂（ロームアンドハース社製、商品名アンバーライト201CT）、および、平均粒径が $400 \sim 530 \mu\text{m}$ 、イオン交換容量が3.7ミリ当量/g乾燥樹脂の4級アンモニウム塩型陰イオン交換樹脂（ロームアンドハース社製、商品名アンバーライトIRA400）をそれぞれ乾燥した後、50/50の重量比で混合した。さらに平均粒径 $500 \mu\text{m}$ の低密度ポリエチレン粒子を、陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂との合計量に対して5重量%加え混合後、ラボプラストミルにて 150°C にて5分間混練し、イオン交換樹脂粒子と熱可塑性樹脂粒子の混合物を得た。この混合物を 150°C にて1分間型枠内でプレス成形することにより多孔質イオン交換体を得た。

【0030】この多孔質イオン交換体の引張り強度を測定したところ、引張り強度は、 10 g/mm^2 であった。この多孔質イオン交換体の連続した空隙の空隙率は23容量%であった。また、 $10 \mu\text{S/cm}$ の水中での比抵抗の値をセルに入れて測定したところ、電流密度 0.005 A/cm^2 のとき $300 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0031】このシート状の多孔質イオン交換体を、電気透析装置の脱塩室に組んで水処理試験を行った。電気透析装置は、陽イオン交換膜（旭硝子社製、商品名セレミオンCMT）、陰イオン交換膜（旭硝子社製、商品名セレミオンAMP）からなる有効面積 $500 \text{ cm}^2 \times 5$ 対のものをを用いた。原水として電導度 $5 \mu\text{S/cm}$ の水を用い、ユニットセル当り4Vの電圧を印加して脱塩を行ったところ、電導度 $0.07 \mu\text{S/cm}$ の処理水が安定して得られた。

【0032】〔比較例〕平均粒径 $500 \mu\text{m}$ の低密度ポリエチレン粒子の代りに、平均粒径 $5000 \mu\text{m}$ の低密度ポリエチレン粒子を、陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂との合計量に対して5重量%用いた以外は実施例と同様にして、イオン交換樹脂粒子を熱可塑性樹脂の混合物を得た。この混合物を、 150°C で5分間混練し、 150°C で1分間型枠内でプレス成形し、厚さ8mmのシート状の多孔質イオン交換体を得た。

【0033】この多孔質イオン交換体は強度が弱く、取扱いが困難なため引張り強度試験は実施できなかった。この多孔質イオン交換体の連続した空隙の空隙率は23容量%であった。また、 $10 \mu\text{S/cm}$ の水中の比

7

抵抗の値をセルに入れて測定したところ、電流密度0.005 A/cm²のとき700 Ω・cmであった。

【0034】

【発明の効果】本発明の多孔質イオン交換体の製造方法は、イオン交換体の機械的強度が高く、また、イオン交換樹脂の熱分解も少ないので、イオン交換性能にも優れ

8

る。このため、自己再生型電気透析脱イオン水製造装置に用いた場合には、純度の安定した脱イオン水が得られる。本発明の方法で得られるイオン交換体は、取り扱いが容易で、また、製造に複雑な工程を必要としないため、容易に安定した性能のものが得られる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4D006 GA17 HA48 JA44A KE17Q
KE19P MA03 MA12 MA24
MA31 MB02 MB16 MB17 MC22X
MC23 MC32 MC68 MC74X
MC77 MC78X MC84 MC87
NA23 NA50 PB02 PC80